

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—5306

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 19/00

識別記号

庁内整理番号
7508—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)1月20日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ セレンの回収方法

⑯ 特 願 昭55—79187

⑰ 出 願 昭55(1980)6月13日

優先権主張 ⑱ 1979年6月14日 ⑲ カナダ(C
A) ⑳ 329749

㉑ 発 明 者 グリゴリー・セミオン・ビクト
ロビッチ
カナダ国エル5シー2ブイ3オ
ンタリオ・ミシスーガ・スーツ
225クレジット・ウッドランズ3
025番地

㉒ 発 明 者 ラマンリサム・スリダール
インド国600 018マドラス・ア

㉓ 発 明 者 マルコム・チャールズ・エバ
ート・ベル
カナダ国エル6ケー1エム2オ
ンタリオ・オークビル・パトリ
ック・ドライブ574番地

㉔ 出 願 人 インコ・リミテッド
カナダ国エム5エツクス1シー
4 オンタリオ・トロント・ファ
ースト・カナディアン・プレイ
ス1番地

㉕ 代 理 人 弁理士 月村茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

セレンの回収方法

2. 特許請求の範囲

1. セレン含有物原料をアルカリ金属炭酸塩で反応させて原料の水性スラリーを形成し、このスラリーの総重量の少くとも30%が水であつて水分量はアルカリ金属炭酸塩のすべてもしくは大部分を溶解するに十分な量とし、このスラリーを60～120℃の温度範囲に加熱されたペレタイザー中に保持された高温の振動ペレット床に連続的に供給し、ペレットを30mm以下のペレットサイズを有する湿ったペレットを形成するに十分長く前記床中に保持し、このペレットを遊離酸素を含む雰囲気中で乾燥および焙焼し、焙焼後のペレットを水で浸出する工程からなる、セレン含有物をアルカリ金属炭酸塩との反応により水溶性とするセレン含有原料からのセレンの回収方法。

2. アルカリ金属炭酸塩が炭酸ナトリウムである特許請求の範囲第1項記載の方法。
3. セレン含有原料が遊離酸を含み、スラリーのpHがアルカリ金属炭酸塩の添加に先だつてこの酸を中和するために調整される特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。
4. セレン含有原料が非鉄金属を含み、スラリーのpHがアルカリ金属炭酸塩の添加に先だつてこの金属を沈殿するために調整される特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の方法。
5. スラリーのpHが炭酸ナトリウムからなる中和剤を用いて調整される特許請求の範囲第3項または第4項記載の方法。
6. 炭酸ナトリウムが炭酸ナトリウム対セレンのモル比を1.8:1～3.0:1の範囲とする量で水性スラリーに添加される特許請求の範囲第2項～第5項のいずれかに記載の方法。
7. 炭酸ナトリウム対セレンのモル比が2:1～2.5:1の範囲である特許請求の範囲第6項

記載の方法。

8. セレン含有原料がテルルを含有し、炭酸ナトリウムのモル比がセレン+テルルのモル比に関して算出される特許請求の範囲第6項または第7項記載の方法。
9. 炭酸ナトリウムの一部が炭酸水素ナトリウムおよび硝酸ナトリウムの1種または両者で置換され、炭酸水素ナトリウムの量は炭酸ナトリウムの80当量%を超えず、硝酸ナトリウムの量は炭酸ナトリウムの10当量%を超えない特許請求の範囲第2項～第8項のいずれかに記載の方法。
10. スラリーの総重量の40%から50%までが水である特許請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の方法。
11. スラリーが少なくとも40℃の温度を有する特許請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の方法。
12. 振動ペレット床が85℃～100℃の温度範囲に保持される特許請求の範囲第1項～第

- 3 -

19. 乾燥後に温度が3～6℃/minの速度で焙焼温度に昇温される特許請求の範囲第1項～第18項のいずれかに記載の方法。
20. ペレットの乾燥および焙焼が単一操作で実施され、湿ったペレットが20℃/minより遅い平均速度で焙焼温度に加熱される特許請求の範囲第1項～第19項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はセレン含有原料からのセレンの回収に関する。

通常、セレンは他の冶金学的もしくは化学的方法の副産物であるセレン含有原料から商業的に得られる。これらの原料は、例えばスライム、スラッジ、マッド、またはダストであり、これらの中でセレンは他の有価元素、例えばテルル、銀、金および白金金属で濃縮される。与えられた原料からセレンを抽出するのに選ばれる方法はその組成、セレンの存在形態、試薬の適用性、経費および周囲の事情のような要因に依存

- 5 -

11項記載の方法。

13. ペレットが、ペレット床上のペレットの滞留時間が15～30分となるような速度でペレタイザーから排出される特許請求の範囲第12項記載の方法。
14. ペレットの水分量がペレット総重量の10重量%を超える特許請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載の方法。
15. ペレットの水分量がペレット総重量の15～25%の範囲内である特許請求の範囲第14項記載の方法。
16. ペレットが200℃より低い温度で乾燥される特許請求の範囲第1項～第15項のいずれかに記載の方法。
17. ペレットが350～500℃の温度範囲で焙焼される特許請求の範囲第1項～第16項のいずれかに記載の方法。
18. ペレットが380～450℃の温度範囲で焙焼される特許請求の範囲第17項記載の方法。

- 4 -

する。現在使用されている多くの方法の詳細は「セレンウム (Selenium)」(R A Zingaro 編集、PP. 31～60 (1974))、「セレンウム アンド セレナイズ (Selenium and Selenides)」(D M Chizhikov 等著 PP. 57～115 (1968))、「ザ ケミストリイ アンド テクノロジー オブ セレンウム アンド テルリウム (The Chemistry and Technology of Selenium and Tellurium)」(A A Kudryavtsev 著 PP. 189～205 (1974))のような書籍にまた「トリートメント オブ エレクトライティク カンパーリフアイニング スライムズ (Treatment of Electrolytic Copper Refining Slimes)」(J H Schloen 等著、Journal of Metals, No 5 PP. 764～777 (1950))のような論文に記載されている。

現時点で最も重要なセレン源は電解銅精練からの陽極スライムである。これらスライムは銅を除去するための予備処理、例えば高温にて強い (strong) 硫酸で処理される。これにより、

- 6 -

特開昭56-5306(3)

良好な銅抽出、セレン抽出に供される原料の総量の減少、およびセレン含量の増加がもたらされる。

銅精錬所スライム処理の一方法として、生スライムまたは脱銅処理したスライムはソーダ灰(炭酸ナトリウム)と混合され、セレンが水溶性セレン化ナトリウムまたはセレン酸ナトリウムに変換されるように酸化性雰囲気中で焙焼され、その後浸出される。セレンは適宜の公知技術により浸出液から回収される。しかしながら、この方法はセレン含有粒子とソーダ灰との十分な混合、全ての粒子を浸出するに十分でしかも継続的な酸素供給、および酸素が原料に浸透するのを阻害する溶融を避け得るような注意深い温度制御を必要とする欠点があつた。セレン酸化物の蒸発を防止するために、酸化したセレン全部を非蒸発性で水溶性のセレン化物またはセレン酸塩に変換するに充分なソーダを供給することもまた必要とされる。

これらの要求にこたえるものとして米国特許

- 7 -

り湿ばくなる。また、 CO_2 の放出またはスチームの発生の結果として、混合物は泡立ち、環境を汚染する。いずれにしても、硫酸の中和時の熱は混合物温度を元素状セレンの酸化が可能な温度、すなわち 200°C より多少高い温度に上昇させるであろう。 $\text{S}\cdot\text{O}_2$ へのこの高い発熱酸化は生じる熱が容易に放散し得ない程急速に進行する傾向があり、温度は上昇し続ける。その結果として良好な混合を達成することが不可能となり、 $\text{S}\cdot\text{O}_2$ の蒸発の危険性が生じる。

米国特許の方法はセレンが主として元素状セレンおよびセレン化銀として存在する原料に使用するにも不適當である。このような原料では、セレン化銀が 400°C まで空気酸化に全く耐性であり、一方元素状セレンは酸化され、 200°C より若干高い温度で発火さし得るものであるため、 $\text{S}\cdot\text{O}_2$ の蒸発のおそれがある。前述の特許のいずれにおいても、いかにしてそのすべての化学反応が $\text{S}\cdot\text{O}_2$ を蒸発させずに達成されるかの手がかりさえつかめていない。

- 8 -

第2,948,591号および第2,981,603号には陽極スライムおよびソーダ灰のペースト状混合物から塊状物が形成される方法が開示されている。この技術は乾燥した原料の処理に適當ではあるが、硫酸もしくは他の硫酸塩、特に銅、ニッケル、鉄、コバルト、鉛、およびカルシウムの硫酸塩を含む湿つたセレン含有原料には適當ではない。このことはソーダ灰が硫酸または他の硫酸塩と容易に反応して硫酸ナトリウムを生成し、これが焙焼に際して水溶性のセレン化合物の生成に使用されないためである。さらに、セレン酸化物と反応し残つたソーダの量が不明となる。さらにまた、湿つた硫酸を含むセレン含有スライムを焙焼に必要なアルカリ金属化合物と混合することは实际的でない。 Na_2CO_3 および/または NaOH を H_2SO_4 を含む湿つたスライムと混合することは H_2SO_4 の中和に起因する多量の熱を解放し、混合物は Na_2CO_3 が添加される場合に CO_2 の放出のために膨張し、または NaOH が使用される場合に生成される H_2O でよ

- 8 -

さらに、 400°C を超える温度、特に約 500°C で、セレン化銀はセレン酸銀、 $\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{O}_2$ を生成し、この $\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{O}_2$ は約 530°C で熔融し、 $550\sim 700^\circ\text{C}$ で分解することが知られている。他の化合物が存在する場合、セレン酸塩はより低い温度で熔融し、それにより酸化を阻害する。さらに別の問題は、セレン含有原料が S および Ag の含量がそれぞれ 10% より多少多い場合に生ずるものではあるが、生成されるセレン化ナトリウムおよび/またはセレン酸ナトリウムが消費される炭酸ナトリウムに比べてより多い分子容であることによつて酸素の接近が妨害されることである。

本発明は、セレン含有原料および炭酸ナトリウムがその後塊状化されるペースト状混合物中に形成する代りに水性スラリー、すなわち流動性を有する水性混合物中に形成され、それが制御された条件下で加熱したペレタイザーでペレット化されるならば、前述した問題点が解消されるという知見に基づくものである。

- 10 -

特開昭56-5306(4)

本発明によれば、原料をアルカリ金属炭酸塩で反応させて原料の水性スラリーを形成し、このスラリーはスラリーの総重量の少くとも30%が水であつて水分量はアルカリ金属炭酸塩のすべてもしくは大部分を溶解するに十分な量とし、このスラリーを60～120℃の温度範囲に加熱されたペレタイザー中に保持された高温の振動ペレット床に連続的に供給し、ペレットを30mm以下のペレットサイズを有する湿ったペレットを形成するに十分長く前記床中に保持し、このペレットを遊離酸素を含む雰囲気中で乾燥および焙焼し、焙焼後のペレットを水で浸出する工程からなる、セレン有価物をアルカリ金属炭酸塩との反応により水溶性とするセレン含有原料からのセレンの回収方法が提供される。

いずれのアルカリ金属炭酸塩も使用できるが、効力および費用の理由から炭酸ナトリウム（実際にはソーダ灰）が適当であり、以下の説明ではアルカリ金属はナトリウムとして述べる。

本発明方法は、硫酸および／または非鉄卑金

- 11 -

任意の比率で元素状セレンおよびセレン化銀を含むセレン含有原料を効率的に処理するのを可能とし、セレンの水溶性化合物の形成に必要なソーダを効率的にコントロールする。さらにそれは極めて高いパーセンテージの空孔度（例えば50%まで）、すべての成分の均一な混合、極めて良好な圧縮強さ、焙焼時に最小のダストしか生ぜずにセレン有価物を水溶性状態に完全に交換するのを確実ならしめる組合せ、を有するペレットの製造をもたらす。その他の主要な利点は本方法が焙焼時にガス相へのセレンのロスを見逃し得る程少くし、それと共にセレン含有原料のセレン含量に拘りなく水浸出に際してほぼ完全なセレン抽出を行うことができることである。

以下に本発明を好適なる態様に関して詳細に説明する。

セレン含有原料、例えば電解銅精錬の生の陽極スライム、湿式冶金工程の同様の副材料、スラッジ、マッド、ダスト、残渣の脱銅した陽極

- 13 -

腐、例えばニッケル、銅、コバルトおよび鉛の—もしくはそれ以上を含むセレン含有原料で使用する事が特に適当である。これらが存在する場合、存在するセレン有価物と反応するに必要な量の炭酸ナトリウムを加え、そしてスラリーをペレタイザーに供給する以前に、アルカリ添加によつてスラリーのpHを調節し、遊離酸を中和し、卑金属を沈澱させることが好ましい。スラリーの予備中和はペースト状混合物にて生ずる場合に起こる問題を回避し、放出される中和熱は炭酸ナトリウムの主要部を溶解する補助に有利である。

ペレット化によるセレン含有原料および炭酸ナトリウムの塊状物を形成するためのスラリーの使用は多くの利点の鏡であり、それらの利点は以後に記載する本方法の好ましい特長によつて得ることができる。特に、それはスライムがソーダと混合され、混合物が塊状化される以前の洗浄、沈降、口過または蒸発、および乾燥のような予備操作の必要性を取除く。それはまた、

- 12 -

の中間物
スライム、冶金学的生産物およびその他類似物は水または有価元素を含む水溶液、例えば廃ガス浄化の洗気溶液でスラリー化される。

スラリーのpHは必要ならば、アルカリおよび／またはアルカリ土類金属の水酸化物もしくは炭酸塩の如き適当な中和剤の添加により、遊離酸を中和し、例えば銅、ニッケル、コバルトおよび鉛のような非鉄卑金属の水溶性化合物を沈澱するために調節される。好ましくはソーダ灰が中和剤として使用される。例えば、銅が存在する場合、pHは約3.5～5.5に上昇し、ニッケルが存在する場合、pHは約4.5～6.5に上昇し、コバルトが存在する場合、pHは約5.5～7.5に上昇する。好ましくは、これら卑金属が存在する場合、スラリーの中和は約6.5～7.5のpHに上昇する。卑金属が存在しない場合、中和は約2以上のpHにすべきである。

中和したスラリーはその後、好ましくはソーダ灰の形で炭酸ナトリウムと混合され、炭酸ナトリウム：Seのモル比が少くとも約1.8：1で

- 14 -

特開昭56-5306(5)

あるが約3.0 : 1以下、好ましくは約2 ~ 2.5とされる。適当な量のテルルが存在する場合、モル比はセレン+テルルに関してとすべきである。炭酸ナトリウムの一部は当量の炭酸水素ナトリウム(50当量%まで)および/または硝酸ナトリウム(10当量%まで)で置換してよい。炭酸水素ナトリウムによる炭酸ナトリウムの一部置換はより水分の多いペレットを得る助けとなる。さらに、炭酸水素ナトリウムは約160℃ ~ 約190℃の温度で分解し、CO₂およびH₂Oを放出し、それにより乾燥したペレットに付加的な空孔を生じさせ、セレンおよびその化合物の酸化を促進する。硝酸ナトリウムの添加はセレン含有原料が多量の元素状セレンを含有している場合に特に推奨される。

中和および炭酸ナトリウム添加後に得られる最終スラリーは湿式冶金に使用される通常の装置によつて攪拌およびポンピング(pumping)するに十分な湿気をもたなければならない。それは少くとも約30重量%水を含んでいなければ

- 15 -

てを越える温度で形成される場合、焙焼に際して良好な酸浸浸透にとつてはあまりに高密になりすぎ、ペレット中心部に非酸化部の残存したセレン化合物が形成され、従つてSeの浸出がより困難となる。

ペレタイザーは通常的手段、例えばディスク、コーンまたはドラムの底部および/または壁部に設けられた電気ヒーターにより加熱することができ、約300℃から約600 ~ 800℃の温度に外側を加熱する。付加的に、赤外線ランプをペレット床上に配置することができ、それにより必要な熱が直接放射によりペレット床に供給されるようにする。床上に指向する高温ガス流をペレットの必要な温度を保持する補助として使用することもできる。

最終スラリーは高温のペレット床上に、好ましくはチューブを通して供給され、ペレットが大きな塊りもしくは集合物になるのを避けるために(同一地点に連続流として注入されるよりむしろ)分散される。

- 17 -

ばならず、その水の中には約50%を超えるナトリウム化合物が溶解される。必要ならば、これを確実にするために水が加えられる。好ましくは加熱されたペレタイザーに供給される最終スラリーの水分量は約40 ~ 50重量% H₂Oである。最少の水を使用し、かつ溶解したナトリウム化合物の大部分を有するために、最終スラリーの温度は好ましくは40℃より高い温度、例えば40 ~ 60℃に保持される。

最終スラリーはその後ペレタイザー中に振動される高温のペレット床に連続的に供給される。ペレタイザーとしてはロータリーディスク、ロータリーコーン、もしくはロータリードラムが使用できる。通常のペレタイジング装置のいずれも使用できるが、振動されるペレットの温度を約60℃より高く約120℃より低い温度であり、好ましくは80°もしくは85℃と100℃との間に保持する熱源が備えられる。80 ~ 85℃より低いと十分早くに水分が蒸発せず、ペレットが塊りになる。逆にペレットが120

- 16 -

ペレタイジングディスクを使用する場合、小さなペレットおよび/または種固体(核)はペレタイザーの底部に層をなし、さらに成長させるために後者の上に残され、一方大きなペレットはディスクの下方側で床面に塊り、それらが全く狭いサイズ範囲内のあるサイズに達するとリムを越えて排出される。この自動選別により、小さなペレットおよび/または種固体、最終的の大きなペレットおよび中間の大きさのペレットは発達過程で原料が示すパターンの、種人のオープンファンのようなオープン構造を形成する。これは順次、最終スラリーの大部分を種固体および小ペレット並びに中間サイズのペレット上に選択的に分散するのを可能かつ必要とし、それによりそれらの均一な成長をもたらす。

ペレタイジングドラムまたはコーンを使用する場合、供給されるスラリーは、種固体および小さなペレットがペレタイザーの排出端に向けてしだいに移行する際に成長するようにペレタイザーの軸に沿つて分布すべきである。

- 18 -

最終スラリーが高温の振動しているペレット床上に与えられると、薄層で個々の高温ペレットおよび種固体を覆い、その後スラリーの水分の幾分かがこの層から蒸発する。この蒸発の結果として、最終スラリーの水相中に存在する塩（例えばナトリウムの炭酸塩、炭酸水素塩および硝酸塩）がペレット表面上に試薬結晶とともに十分にプレンドされ、ペレット化された固体セレン含有粒子混合物の新たな層を形成して晶出する。かくして、最終の流動性スラリーは実質的に球状で、取扱うのに十分強度のあるペレットとなる。ペレットのすべてに亘るナトリウム化合物の均一な分布はセレン有価物でのその後の反応を促進する。

一般に、核はスラリー水分の蒸発による高温表面上に析出する固体を剥落することによつて高温のペレタイザーで直接得られ、もしくは核形成材料をペレタイザーペレットのサイズをよりよくコントロールするためにペレタイザー上に装填してもよい。核を提供するために、焙焼したペレットの浸出後に得られる固体残渣のいくらかを使用すること

- 19 -

ある。

セレン有価物を水溶性となすために、湿つたペレットは遊離酸素を含む雰囲気、例えば空気中で乾燥および焙焼される。

乾燥したペレットは350℃と500℃の間、好ましくは380℃と450℃の間で、セレンの大部分が水溶性状態に変換するに十分な時間焙焼される。乾燥したペレットの高度の微細空孔は焙焼時間を最少にし、酸化を改善する。好ましくは、焙焼に使用される遊離酸素含有ガス相は焙焼装置に装入される新たなペレットと向流に供給される。乾燥は分離操作として実施することができ、乾燥温度は元素状セレンの発火およびペレットのセルフヒーティングを避けるために約200℃を超えるべきでない。

乾燥したペレットの200℃から焙焼温度までの加熱はゆるやかに、例えば2.0℃/mmより低い平均速度で、好ましくは約3～6℃/mmで行うべきである。乾燥および焙焼は単一の操作で行うこともできる。この場合にも湿つたペ

- 21 -

とが特に便利である。

ペレット化の条件、特に高温のペレタイザーの温度および滞留時間は得られる湿つたペレットが30mm以下、好ましくは20mm未満となるように調節しバランスすべきである。有利には、平均ペレットサイズは5～15mmである。ペレットの水分量は新たに得られるペレットの総重量に基づき10%を超えるようにすべきであり、好ましくは15～25%である。一般に、これは好ましくは約85～100℃の温度で約15～30分間とすることで達成することができる。適当な高水分量はその後のペレットの乾燥に際して高い微細空孔をもたらし、それは順次焙焼時にペレットの中心部に酸素の接近を許容する。このことはセレン有価物を水溶性化合物に完全に変換するために重要である。

ペレット形成に影響を及ぼすペレット床の他の因子は回転速度、ペレット床の傾斜角度、および濃集剤量であるが、これらは当該分野の技術者には本発明の範囲内で適宜行い得ることで

- 20 -

ットは焙焼温度にまでゆつくり加熱すべきである。

焙焼温度までの加熱速度の制御は、セレン含有原料が元素状セレンおよびセレン化銀の両者を含有する場合に特に重要である。元素状セレンが $S \cdot O_2$ に酸化され始まる200℃から上のゆるやかな加熱は炭酸ナトリウムがセレン化銀と反応する温度より低い温度で炭酸ナトリウムの適当な過剰分が $S \cdot O_2$ と反応するのに有効であり、かくして蒸気としての放散を阻止するのを確実にする。過剰分の炭酸ナトリウムの有効性はこれらの低い温度で $S \cdot O_2$ とのその反応効率がむしろ低いので重要である。ゆるやかな加熱途中においてセレン化銀が酸化される温度に達した場合、炭酸ナトリウムの $S \cdot O_2$ との反応効率は残渣がセレン化銀から形成される $S \cdot O_2$ と急速に反応するにまだ適当な程大きい。

ペレットの焙焼後に得られるカルシン(calcine)はその後水で浸出され、浸出液および固体残渣はセレンおよび、テルル、銀および白

- 22 -

金属金属のような他の元素の回収の通常の方法でさらに処理することができる。前述した書籍および論文に若干の方法が開示されている。

以下に本発明を実施例につき説明する。

実施例 1

銅の電解精錬からの生の陽極スライムを強い硫酸で処理することにより次に示す組成のフィルターケーキを得た(数値は重量%である)。

Se	Te	Cu	Ag	Pb	SiO ₂	H ₂ SO ₄	H ₂ O	水不溶性分
19.8	0.43	1.67	1.61	4.0	8.26	14.5	24.8	59.4

この原料は厚いペースト状濃度を有し、取扱いが困難であつた。

このケーキ100重量部を水50重量部で流動性スラリーとした。スラリーのpHは水酸化ナトリウムを用いて7.5に調節した。

中和したスラリーは炭酸ナトリウム67部と混合し、スラリーの水分量を45重量%に調節した。

スラリー中の炭酸ナトリウム：セレン+テル

- 23 -

した場合、セレン回収率はそれぞれ99.0%および98.9%に達した。

実施例 2

実施例1と同一組成を有するスライム試料を水でスラリー化し、最終スラリー中の炭酸ナトリウム：セレン+テルルのモル比を1.7：1としそして得られるペレットの平均水分量を12.2重量%としたこと以外は実施例1と同様に処理した。ペレットは実施例1と同一方法により乾燥し、焙焼しそして浸出した。

- 6.7 + 3.4 mmのサイズを有するペレットは1、2、4および8時間後のセレン回収率は66.3%、70.1%、80.2%および82.4%であつた。4時間の焙焼後のガス相へのセレン損失は1.12%であつた。焙焼温度を400~450℃から550℃に上昇すると損失が1.7%に増加した。セレン回収率は4時間の焙焼後に50.3%に低下した。

この実施例は炭酸ナトリウム：セレン+テルルの比が2：1~2.5：1の好ましい範囲にあ

- 25 -

るのモル比を2.5：1とした。

スラリーは高温のディスクペレタイザー上に連続的に供給し、ペレット床の温度を約97℃とした。スラリーの流速は平均滞留時間が約25分となるようにした。

得られたペレットは約11mmの平均サイズを有し、110℃での乾燥後の水分量は15.1~16.2重量%の範囲であつた。

ペレットは200℃より低い温度でさらに乾燥した。乾燥したペレットは400℃および450℃の間の温度で空气中で焙焼した。焙焼したペレットは高温の水中で1時間浸出した。

- 6.7 + 4.7 mmのサイズを有するペレットを用いて3種の焙焼試験を行つたところ、1、2および4時間後のセレン回収はそれぞれ87.4、92.6および98.8%であつた。ガス相へのセレン損失は焙焼中にも拘らず全セレンの0.1%よりかなり低かつた。

- 4.7 + 3.4および-12.7 + 6.7 mmのサイズを有するペレットを同温度で4時間焙焼

- 24 -

ることが望ましいことを説明するものである。

実施例 3

実施例1からのフィルターケーキを水洗して不溶性残渣(ケーキの59.4重量%)を得た。乾燥した不溶性残渣をマイクロスコブ、電子探査(electron probe)およびX線回折による試験に供した。その結果、セレンの大部分はAg₂Seおよび元素状Seとして存在していることがわかつた。

残渣は空气中で示差熱分析および熱重量分析に供した。その結果、元素状セレンは200℃ないし220℃の温度で発火し始め、かくして形成される二酸化セレンは260℃ないし300℃の温度で蒸発し始めることがわかつた。セレン化銀は410℃ないし420℃で酸化し始めた。

また、SeO₂およびNa₂CO₃は約100℃ないし110℃の温度で反応し始めるが、50%過剰のNa₂CO₃でさえも、温度が350℃ないし380℃に上昇するまで反応は完全には進行し

- 26 -

ないこともわかつた。

この実施例は、ペレットの乾燥は200℃を越えない温度で実施すべきことを示している。あるいはまた、元素状セレンは急速に酸化し、形成される二酸化セレンは蒸発する。さらにも、だいたい過剰のアルカリ金属炭酸塩の使用のみが350℃ないし380℃より低い温度で二酸化セレンの蒸発を阻止し得ないことも示している。

この実施例は適当な範囲内の Na_2CO_3 対 Se または $\text{Se} + \text{Te}$ のモル比を使用することの望ましいことを実証する。

実施例4

実施例1のそれと同一組成を有する原料で製造した湿ったペレットを実施例1に記載したと同様の方法で処理したが、ペレットサイズを-4.7 + 3.4 mmとし、平均ペレット水分を7.3重量%とした。400℃ないし540℃で1、4および8時間の焙焼後、セレン回収率はそれぞれ38.7%、69.1%および72.3%で

- 27 -

間焙焼した場合、セレン回収率は86~92%であつた。

この実施例は好ましいゆるやかな加熱速度の効果を示すものである。

特許出願人 インコ リミテッド
代理人 弁理士 月 村 茂 外1名

あつた。

湿ったペレットの水分を好ましい最小値より少くすると、幾分かのセレン化鉛が形成されることがわかつた。このことは酸素の浸透を阻害するペレットの低空孔度およびペレット中心部における妨害を表示するものであつた。

他のすべての因子を同一にし本発明に従つて炭酸ナトリウムの一部を NaHCO_3 に代えて使用することは22~23重量%の特に好ましい水分量の湿ったペレットを製造する。このようなペレットを乾燥する場合、高度に多孔性となりセレン抽出率は95%より高くなる。

実施例5

- 3.4 + 1.7 mmのサイズのペレットを実施例1に記載したと同様にして製造し、550℃で2時間焙焼した。

セレン抽出率は加熱速度17℃/min、8.8℃/minおよび4.4℃/minにおいてそれぞれ88.9%、93.6%および96.4%であつた。

ペレットを予熱した炉内にて550℃で4時

- 28 -